



TITLE:

# The Chemistry of Sulphur Ylides( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Takaku, Masaaki

---

CITATION:

Takaku, Masaaki. The Chemistry of Sulphur Ylides. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213330>

RIGHT:

氏 名	高 久 正 昭 たか く まさ あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 196 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>The Chemistry of Sulphur Ylides</b> (いおうイリドの化学)

論文調査委員 (主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 宍 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はいおうイリドについて、その合成、構造および反応に関する研究をとりまとめたもので、緒論と本文4章とからなっている。

緒論ではこの研究の発端とその背景について述べ、つぎに各章研究結果の要旨ならびにそれを通じて著者がいおうイリドの化学に関し獲得した見解が簡単にまとめられている。いおうイリドとは正のいおう原子の直結によって安定化された炭素陰イオンである。一般に反応性が高く、単離不可能と考えられていた。著者はメチル・フェニル・スルホニウム・フェナシリドをはじめて結晶として取り出し、構造の確認に成功した。引続く数多い研究によっていおうイリドに関する新事実をつぎつぎに見いだして行ったのである。

第1章第1節では本研究の端緒となったメチル・フェニル・スルホニウム・フェナシリドの合成、各種親電子体との反応、光学活性を得る試みなどについて述べている。臭化(メチル・フェナシル・フェニル・スルホニウム)を0°Cでトリエチルアミンで処理するとメチル・フェニル・スルホニウム・フェナシリドが融点114°Cの結晶として単離された。従来上記スルホニウム塩を熱アルカリで処理するとトランス-1, 2, 3-トリベンゾイルシクロプロパンが得られるとの報告があった。生成機構の説明ではまずイリドが生成し、熱的に不安定なため分解してベンゾイルカルベンを経由してシクロプロパン体を与えられている。しかしこの仮想のイリドを著者が単離して調べてみたところ、加熱しても分解しないことが判った。著者はこの反応をイリドの求核的性質によって説明し、またこれを証明するため、各種 $\alpha$ -ハロケトン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物との反応を調べ、いくつかのシクロプロパン体の製取に成功している。またこのイリドとカルボン酸無水物、イソシアナート、臭素などとの反応で、それぞれC-アシル化、カルバモイル化、臭素化された新規安定イリドに誘導している。酸塩化物との反応では、O-アシル化とS-メチル基の脱離とがおこってエノール・エステルが生成する。またこの種イリドを光学活性に得る目的で、対応スルホニウム塩を光学分割し、塩基処理してイリド体に通じたが活性体を得ることには

成功しなかった。第1章第2節では上記イリドのエタノール中加熱に当って見られる新転位反応について述べている。生成物は Stevens 転位から予想される  $\alpha$ -(フェニルチオ)プロピオフェノンではなく  $\alpha$ -(フェニルチオメトキシ)スチレンであってプロトン移動と5員環経由の転位とを仮定して説明されている。第1章第3節ではこれら諸反応における S-メチル基の役割にかんがみ、そうしたメチル基のないイリドとして、ジフェニル・スルホニウム・フェナシリドを合成し、その反応を調べている。塩化アセチル、塩化トシルとの反応ではいおうフェニル結合は切断されず、たんにそれぞれ O-アセチル化、O-トシル化されたスルホニウム塩が得られた。またこのイリドを  $160^\circ$  に加熱すると、(Z)- $\alpha$ -フェノキシ- $\beta$ -フェニルチオスチレンに転位することを発見し、反応機構を類縁のヨードイリドの転位反応とむすびつけて説明している。

第2章ではスルホキシドと活性メチレン化合物との脱水縮合により安定ないおうイリドを得る新方法が述べられている。この縮合では無水酢酸中での還流、またはトリエチルアミン共存下の五酸化リンの作用、いずれも有効である。またスルホキシドをエトキシスルホニウム・テトラフルオロボラートに変え、活性メチレン体より生じる炭素陰イオンで処理する方法をも見いだしている。

第3章ではこれら安定なイリドの立体構造を核磁気共鳴スペクトルの面から考察している。まずイリドのいおう原子がピラミド構造をもつことを、適当な新規イリドの製取により、いおう原子に隣接するメチレン・プロトンの非等価性によって立証した。イリドが光学活性に単離できなかった原因のひとつとしてイリド交換を考え、そうした事実の实在を質量スペクトルで証明している。まだジメチル・スルホニウム・ジアセチル・メチリドの核磁気共鳴スペクトルの温度依存性を発見、適切な説明を与えている。

第4章では安定イリドのひとつであるジアシル・メチリドの反応について述べてある。まず光化学的にイリド結合を切ってジアシル・カルベンを発生させ、その挙動を調べている。つぎに強い求核反応剤であるグリニャール化合物を作用させた場合、つねにイリドの一方のカルボニル基に対するグリニャール付加で反応が始まるが、反応成分の組み合わせによって実に多様な新形式のグリニャール反応がおこることを見いだしている。最後にジアシルメチリドのカルボニル基に隣接する活性メチレン基を水素化ナトリウムで脱プロトンしてのち、メチル化を行ない、新規イリド体を合成、核磁気共鳴のたすけを借りて、その立体化学を究明している。

## 論文審査の結果の要旨

本研究の発端において著者はそれまで、不安定で単離できないものと誤り考えられていたスルホニウム・イリドを、はじめて結晶としてとり出すことに成功した。その後激しい国際的競争の場においてこの種いおうイリド化学の開拓に精進し、多数の新物質を製取するとともに、その構造、反応に関する知見を集め、よく独自の業績をのこしている。Merck Index 第8版“ylide”の項をひくと、著者の新物質を例あげて説明されている。

著者の指摘によれば第一に、スルホニウム・イリドとは、正荷電をもつ3個いおう原子の直結により安定化された炭素陰イオンである。このイリド炭素にカルボニル基のような電子吸引基が結合していると、その安定性はいちじるしく増大し、単離可能となる。これらイリドは、その求核的反応性を利用し、他法

で達成困難な有機合成を実現するのに有用である。第二にスルホニウム・イリドは2価炭素化合物であるカルベンがスルフィドにむすびついた錯体である。光エネルギーによりイリド結合を切れば、カルベンが生成することを発見し、カルベン化学にも寄与している。第三にスルホニウム・イリドはスルホニウム塩やスルホキシドと同様3価いおう化合物であって、いおう原子ピラミド構造が想定される。こうしたイリドを光学活性に単離する試みは不幸成功しなかったが、適当な構造の新規イリドの核磁気共鳴によって立証している。最近他の研究者の手によって光学活性いおうイリドの製取が達成されたが、著者の貢献をみがすことはできない。

りんのイリドは1950年以来いわゆる Wittig 反応剤として登場し、詳細な研究が行なわれてきた。その蔭にあっていおうイリドの開発は十数年も遅れ、著者の発見以後やっと急激な発展を見たのであるが、今日多数研究者の関心のまとなっている。最近では生化学分野において、生合成機構に果たすいおうイリドの役割が論議され、イリド結合を含む界面活性剤や高分子の研究に及んでいる。著者の業績が近い将来、工業的応用面で直接役立つとはいえないが、新分野の開拓によって未来の可能性を開いたといってさしつかえない。この業績は学術上はもちろん工業的にも寄与するところがすくなくないと考えられる。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。